

# ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLIESTIRENO Y POLIHIDROXIBUTIRATO POR PLASMAS DE AIRE Y NITRÓGENO.

M.G. Neira Velázquez<sup>1\*</sup>, Y. Martínez Reséndiz<sup>1</sup>, M. M. Orozco-Sifuentes<sup>1</sup>, A. I. Ramos Cano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna H. # 140. Saltillo, México. 25253. gneira@ciqa.mx*

<sup>2</sup> *Facultad de Ciencias Químicas (U. A. de C.) Blvd. V. Carranza s/n. Colonia República Oriente, Saltillo, México.*

## Resumen

El tratamiento por plasma permite mejorar las características superficiales de los polímeros. En el presente estudio se modificaron las superficies de poliestireno (PS) y polihidroxibutirato (PHB) en plasmas de nitrógeno y aire producidos mediante energía de radiofrecuencia. Para los tratamientos se variaron los tiempos de modificación. La caracterización de las superficies modificadas se llevo a cabo mediante la medición de ángulos de contacto (CA), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y la caracterización química se realizó mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). También se evaluó la estabilidad de las superficies modificadas, almacenándolas en diferentes medios: agua, refrigeración y en medio ambiente en el laboratorio.

Los resultados de ángulo de contacto, muestran que los polímeros ven disminuidas sus características hidrofóbicas, produciéndose superficies más hidrofílicas con el tratamiento por plasma. El ángulo de contacto disminuye en función del tiempo de tratamiento y la potencia del plasma. El PS sin tratar tiene un ángulo de contacto de 80°, mientras que el modificado presenta ángulos de contacto de hasta 20°. También se encontró que el tratamiento con plasma de aire produce superficies más hidrofílicas que el tratamiento con plasma de nitrógeno. En las pruebas de estabilidad se observó que las muestras almacenadas en refrigeración conservan la modificación superficial por periodos de tiempo mayores. XPS presenta la evidencia de la formación de nuevos grupos funcionales en la superficie del polímero. En los estudios por SEM se observa la presencia de aglomerados en las superficies tratadas, esto debido a que el plasma produce erosión en las superficies poliméricas desprendiendo pequeños fragmentos de polímero, por AFM se observa una disminución en la rugosidad superficial, ya que el tratamiento con plasma produce superficies mas lisas.

## Introducción

El tratamiento por plasma es un buen método industrial establecido para mejorar las propiedades superficiales de los polímeros. El plasma es mejor conocido como el cuarto estado de la materia y es un gas parcialmente ionizado, compuesto de diferentes especies. <sup>(1)</sup> Los plasmas son capaces de modificar cualquier polímero, incluso aquellos tan estables como el PTFE. El proceso de modificación de superficies es rápido, uniforme y limpio ecológicamente. Esta modificación se caracteriza por ser superficial y no alterar las propiedades internas del material. <sup>(2)</sup> De este modo las especies del plasma reaccionan con las superficies poliméricas y mejoran las propiedades superficiales de éstas. Mediante plasma se pueden agregar nuevos grupos químicos en las superficies de los materiales poliméricos. De este modo la tecnología de plasma nos permite transformar polímeros convencionales de bajo costo en polímeros con superficies especiales de alto valor agregado para aplicaciones específicas, como los empleados en el área médica por ejemplo. La tecnología de plasma también permite sintetizar películas poliméricas ultradelgadas que han tenido mucho auge en el campo de la medicina. <sup>(3)</sup>

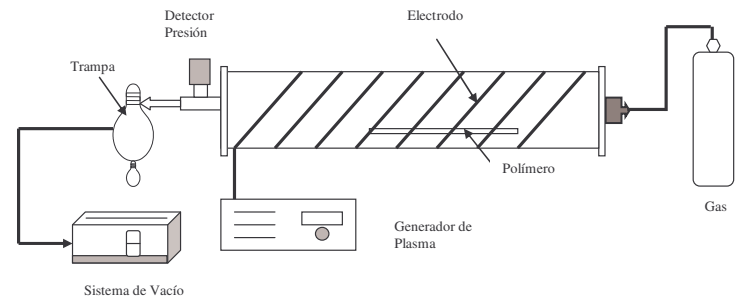
En el presente estudio se modificaron las superficies de PS y PHB en plasmas de aire y nitrógeno, con la finalidad de hacer superficies hidrofílicas, adecuadas para la interacción con células de la sangre y generar grupos químicos en la superficie de los polímeros afines a dichas células.

**Sección Experimental**

Para este trabajo se utilizo PS comercial y PHB suministrado por Goodfellow (USA) con un peso molecular (Mw) de 408844. Se prepararon películas delgadas de los dos polímeros sobre sustratos de vidrio. Para la preparación de películas; ambos polímeros se disolvieron en cloroformo a una concentración del 2 %, ésta solución fue depositada sobre soportes de vidrio, se evaporo el disolvente y se formo una película delgada del polímero sobre el sustrato de vidrio.

**Modificación de los polímeros en plasmas de aire y nitrógeno**

Las películas de PHB y PS obtenidas en el paso anterior se colocan en el interior del reactor cilíndrico (Figura 1), Se hace vacío en el sistema hasta alcanzar una presión base de  $2.5 \times 10^{-3}$  mbar, las muestras se dejan a éste nivel de vacío por espacio de 45 a 60 min., con la finalidad de remover impurezas y de eliminar moléculas de agua que pueden quedar adsorbidas sobre la superficie de la muestra y en las paredes del reactor. Posteriormente se hace pasar una corriente de gas (aire ó nitrógeno) a una presión de  $3 \times 10^{-2}$  mbar, el sistema se deja 5 minutos bajo éstas condiciones y transcurrido éste tiempo se enciende el generador de potencia para llevar a cabo el tratamiento superficial con el plasma, una vez terminado el tratamiento, se sacan las muestras del reactor y se colocan en cajas de petri estériles, las cajas se sellan, para evitar la entrada de aire ó contaminación y se colocan en un desecador para evitar que las superficies modificadas tomen la humedad del medio ambiente. Después de la modificación con el plasma de aire y nitrógeno, se realiza la caracterización de las superficies de estos polímeros.



**Figura 1.** Diagrama del reactor de plasma

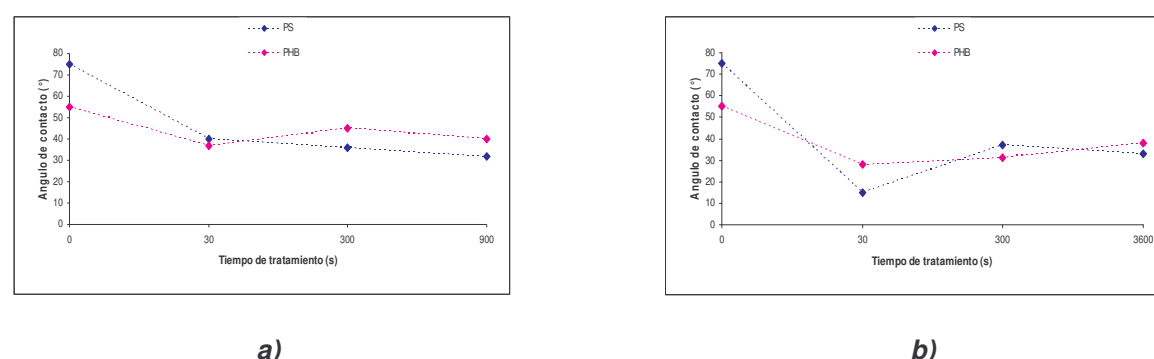
**Caracterización de los polímeros modificados**

Para las mediciones de ángulo de contacto de agua con la superficie del polímero, se utilizó un Goniómetro (Rame Hart), se mide el ángulo formado por la superficie de la gota y la superficie del polímero. En la evaluación por SEM se realizo la depositación de un recubrimiento de Au/Pd sobre la superficie de las muestras para hacerlas conductoras, de este modo se hicieron barridos con una energía de 15 kV en 2000 y 5000 aumentos para observar la superficie de las películas tratadas y sin tratar, y en 10000x para observar la naturaleza de las partículas presentes. El análisis por XPS fue realizado en un equipo modelo Riber LDM-32 que utiliza una fuente de aluminio a 1486.6 eV. Todas las señales fueron referenciadas con respecto a la señal de C<sub>1S</sub> a

284.6 eV. Para una observación microscópica de mayor sensibilidad se realizaron pruebas en un equipo de AFM Multidimension 3100 digital instruments, en el modo de contacto a una velocidad de 0.2 Hz en áreas de  $3 \times 3$  y  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  para observar y medir la rugosidad de las superficies.

### Resultados y discusión

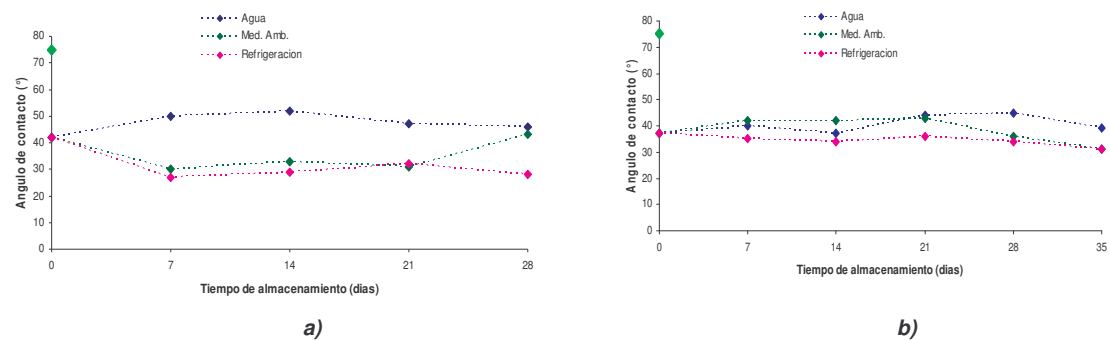
Los polímeros modificados son mucho más hidrofílicos que los polímeros sin modificar. En la Figura 2, se presentan las gráficas de ángulo de contacto vs. tiempo de tratamiento, se observa que el ángulo de contacto en agua para el PS y PHB modificados disminuye drásticamente en función del tiempo de tratamiento, los polímeros sin modificar presentan ángulos de contacto de  $77^\circ$  y  $55^\circ$  respectivamente, mientras que PS modificado tiene un ángulo de contacto de  $32^\circ$  y el PHB de  $20^\circ$  después de haber sido modificados en plasma de aire. Una disminución en ángulo de contacto significa un incremento significativo en las propiedades superficiales del polímero. Al incrementar la energía superficial, se mejoran propiedades tales como compatibilidad, biocompatibilidad, adhesión, etc.



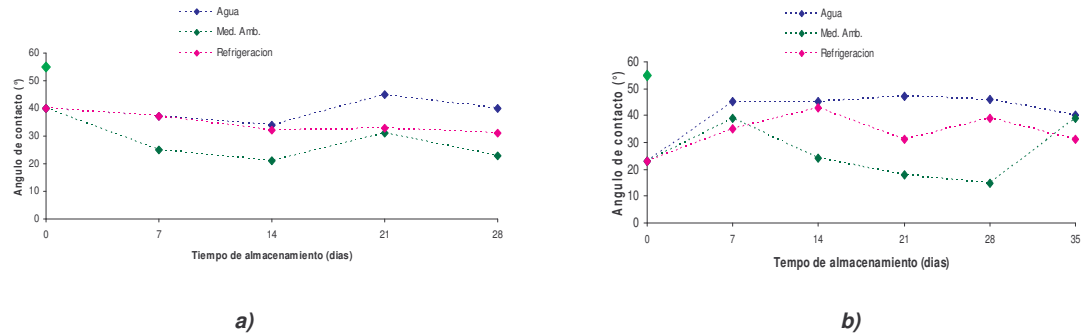
**Figura 2.** Graficas de variación de ángulo de contacto de PS y PHB tratados en plasma de aire (a) y plasma nitrógeno (b) a tres diferentes tiempos y a una potencia de 50 W.

Se evaluó la estabilidad superficial de los polímeros modificados, éstos fueron almacenados en refrigeración, medio ambiente en el laboratorio y en agua. Algunos investigadores han encontrado que los polímeros modificados vuelven a recuperar la superficie original después de un periodo corto de almacenamiento. En este estudio se encontró que los polímeros modificados y almacenados a baja temperatura (refrigeración) conservan las propiedades por periodos de tiempo largos. En las Figura 3 y 4 se presentan los resultados de ángulo de contacto vs tiempo de almacenamiento para PS y PHB respectivamente. El poliestireno recién tratado presenta un ángulo de contacto de  $42^\circ$ , y se observa como ese ángulo se va incrementando ligeramente en función del tiempo de almacenamiento, también se observa que las superficies de PS almacenadas en refrigeración son las que se recuperan más lentamente, mientras las almacenadas en agua son las que se recuperan con mayor facilidad. El mismo fenómeno se repite en el caso de la estabilidad del PHB (Figura 4).

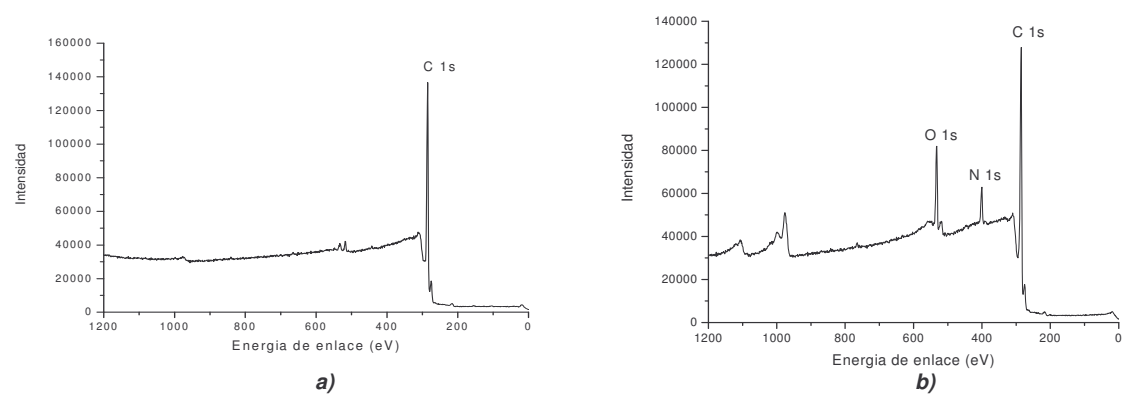
En el análisis por la técnica de XPS, el espectro de PS muestra (Figura 5a) como el polímero original únicamente presenta el pico de carbono y el espectro de polímero modificado (Figura 5b) muestra la presencia de picos de nitrógeno y oxígeno, que fueron injertados en la superficie polimérica debido al tratamiento con plasma.



**Figura 3.** Estabilidad de PS modificado en plasma de aire (a) y nitrógeno (b) a una potencia de 50 W.



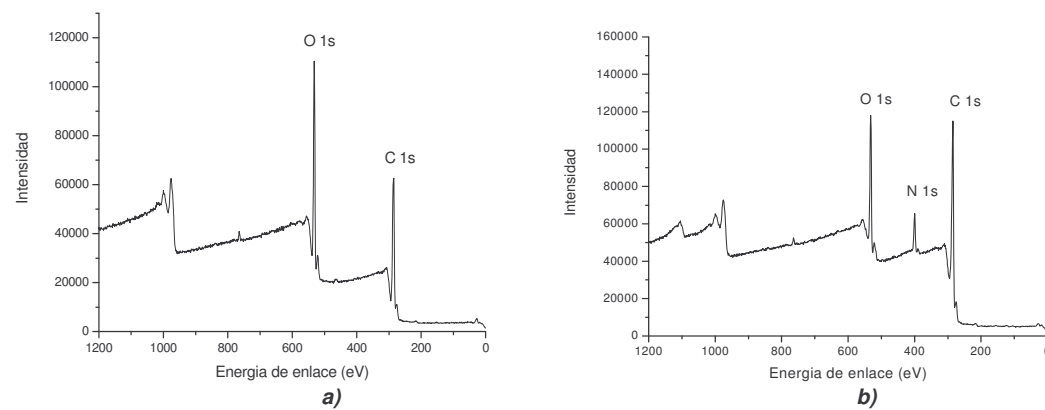
**Figura 4.** Estabilidad de PHB modificado en plasma de aire (a) y nitrógeno (b) a una potencia de 50 W.



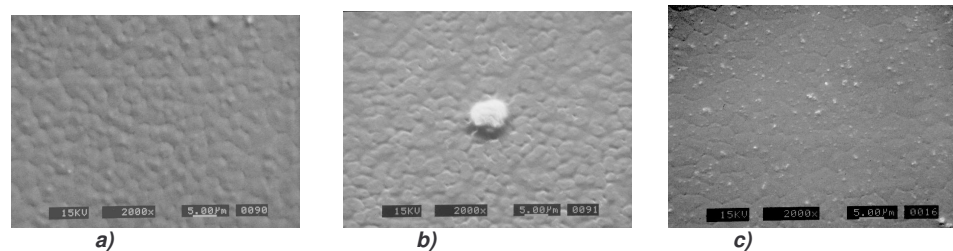
**Figura 5.** Espectros de XPS de PS sin tratar y tratado por 300s en plasma de aire a 50 W de potencia.

Del mismo modo en el PHB ocurre lo mismo, el espectro del polímero original (Figura 6a) únicamente muestra la presencia de carbono y oxígeno, pero el espectro de polímero modificado (Figura 6b) muestra además la presencia del pico de nitrógeno y una modificación notoria en los picos de carbono y oxígeno.

La Figura 7 corresponde a las imágenes de SEM de las muestras de PHB sin tratar, y tratadas por 5 min. en plasma de aire y nitrógeno. Los polímeros sin tratar muestran superficies muy homogéneas, mientras que en la superficie de los polímeros modificados se observan pequeñas partículas o aglomerados poliméricos, lo que indica una posible erosión de las superficies durante el tratamiento, que hace que el polímero que se desprende forme estos aglomerados en las superficies poliméricas.



**Figura 6.** Espectros de XPS de PHB sin tratar y tratado por 300s en plasma de aire a 50 W de potencia



**Figura 7.** Micrografías de PHB sin modificar (a) y modificado a 300 s por plasma de aire (b) y nitrógeno (c).

Por la técnica de AFM se observó una disminución en la rugosidad del PHB, esto debido a la erosión que ocurre en su superficie durante el tratamiento en plasma de aire a diferentes tiempos y 50 W de potencia.

### Conclusiones

El tratamiento por plasma de aire y nitrógeno produce polímeros con superficies hidrofílicas. El ángulo de contacto disminuye en función del tiempo de tratamiento y la potencia del plasma. El PS sin tratar tiene un ángulo de contacto de  $80^\circ$ , mientras que el modificado presenta ángulos de contacto de hasta  $20^\circ$ . También se encontró que el tratamiento con plasma de aire produce superficies más hidrofílicas que el tratamiento con plasma de nitrógeno. En las pruebas de estabilidad se observó que las muestras almacenadas en refrigeración conservan la modificación superficial por periodos de tiempo mayores. XPS presenta la evidencia de la formación de nuevos grupos funcionales en la superficie del polímero. En los estudios por SEM se observa la presencia de aglomerados en las superficies tratadas, esto debido a que el plasma produce erosión en las superficies poliméricas desprendiendo pequeños fragmentos de polímero.

### Referencias

1. Gerenser L. J.; Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8, (5): 3682-3691, 1990.
2. Yasuda, H. *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, 1985.
3. Loh I. H., "Plasma surface modification in biomedical application" AST Technical Journal, Advanced Surface Technology, 10 (1): 24-30, 1999.